

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ ⑯ **Offenlegungsschrift**
⑯ DE 3023202 A1

⑮ Int. Cl. 3:
C08G 18/20

⑯ Aktenzeichen: P 30 23 202.1
⑯ Anmeldetag: 21. 6. 80
⑯ Offenlegungstag: 14. 1. 82

⑰ Anmeider:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

⑰ Erfinder:
Herold, Julius, Dipl.-Chem. Dr., 4010 Hilfen, DE; Gruber,
Werner, Dipl.-Chem. Dr.; Budnowski, Manfred, Dipl.Chem.
Dr., 4000 Düsseldorf, DE

DE 3023202 A1

⑯ Verwendung von Stickstoff enthaltenden niedermolekularen organischen Verbindungen als Vernetzer für
Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere

DE 3023202 A1

"Verwendung von Stickstoff enthaltenden niedermolekularen organischen Verbindungen als Vernetzer für Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere"

Patentansprüche

- 5 1) Verwendung von mehr als ein N-Atom enthaltenden niedermolekularen, gegebenenfalls heterocyclischen Ring enthaltenden organischen Verbindungen als feuchtigkeitsaktivierbare Vernetzer für Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren, dadurch gekennzeichnet, daß man wenigstens eine der Verbindungen aus der Gruppe der Imidazoline, Tetrahydropyrimidine, leicht hydrolysierbaren Aminsalze und des Guanidin-carbonats einsetzt.
- 10 2) Verwendung der Katalysatoren nach Anspruch 1 in einer solchen Menge, daß, bezogen auf eine Isocyanatgruppe des Prepolymeren, 0,02 bis 5,0 freisetzbare primäre und/oder sekundäre Aminogruppen entfallen.
- 15 3) Verwendung der Katalysatoren nach Anspruch 1 und 2 in feuchtigkeitshärtenden, lösungsmittelfreien Dichtungs-, Kitt- und Klebemassen.
- 20 4) Verwendung der Katalysatoren nach Anspruch 1 und 2 in für Klebe- und Überzugsmitteln geeigneten, gegebenenfalls Lösungsmittel und/oder Reaktionsverdünner enthaltenden Systemen.

130062/0136

SD 230 3. 02.80

ORIGINAL INSPECTED

Henkelstraße 67
4000 Düsseldorf, den 18. Juni 1980

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
Dr.SchOe/Ge

Patentanmeldung.

D 6126

"Verwendung von Stickstoff enthaltenden niedermolekularen organischen Verbindungen als Vernetzer für Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymere"

Für reaktive Isocyanatgruppen enthaltende Prepolymere
5 gibt es zahlreiche Anwendungsgebiete, insbesondere auf dem Sektor der Klebstoffe, Dichtungsmassen, Beschichtungsmassen und dergleichen. Wenn man diese Prepolymeren zusammen mit Vernetzungsmitteln einsetzt, die unmittelbar vor der Anwendung zugemischt werden, sind zahlreiche
10 einfache Formulierungen möglich. Es treten jedoch dann Schwierigkeiten auf, wenn solche reaktive Isocyanatgruppen enthaltende Prepolymere verwendet werden, die allein unter dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit, insbesondere bereits bei Raumtemperatur aushärten. Um eine für
15 die anwendungstechnischen Erfordernisse genügend hohe Geschwindigkeit der Vernetzung zu erzielen, müssen sie mit Katalysatoren versetzt werden. Diese Katalysatoren sollen die Reaktion des Isocyanats mit Wasser beschleunigen. Bewährt haben sich dafür zum Beispiel tertiäre
20 Amine oder bestimmte zinnorganische Verbindungen.

Ein Nachteil dieser Katalysatoren ist, daß nicht nur die Reaktion des Isocyanats mit Wasser beschleunigt wird, sondern auch andere Reaktionen, die die Isocyanate eingehen können. Somit weisen viele Systeme bei Anwendung
25 der Katalysatoren nach dem Stand der Technik entweder

/2

130062/0136

eine zu geringe Lagerstabilität auf oder aber sie vernetzen zu langsam. Ein weiterer Nachteil der Systeme nach dem Stand der Technik kann darin gesehen werden, daß gelegentlich die Isocyanatwasserreaktion zu stark 5 beschleunigt wird. Dadurch entwickelt sich Kohlendioxid, das zur unerwünschten Blasenbildung Anlaß gibt.

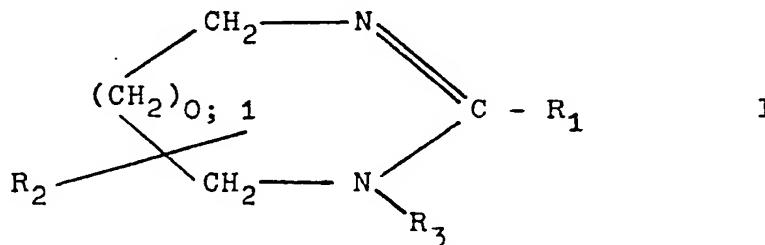
Eine Weiterentwicklung des Standes der Technik hinsichtlich der zu verwendenden Vernetzer besteht in der Entwicklung von relativ schnell, bereits bei normaler Raum-10 temperatur hydrolysierbarer Substanzen, die nach der Hydrolyse reaktionsfreudige Aminogruppen tragen. So hat man für diesen Zweck Imine, Enamine, Imidazolidine und Oxazolidine eingesetzt. Systeme, die diese Verbindungen enthalten, zeigen in der Regel die vorstehend genannten 15 Nachteile nicht, jedoch ist die für die hinreichende Vernetzung kritische Hautbildung, insbesondere bei aliphatischen Isocyanaten zu langsam. Schließlich bleibt festzustellen, daß in den meisten Fällen die Oberfläche der anvernetzten Prepolymeren noch lange klebrig bleibt, 20 so daß Fremdstoffe, insbesondere Staub, darauf haften. Ferner wird bei den vorstehend erwähnten Vernetzern eine für viele Anwendungszwecke erforderliche Lagerstabilität häufig nicht erreicht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, solche 25 feuchtigkeitshärtenden Isocyanatgruppen enthaltenden Systeme zu finden, die die vorstehend beschriebenen Nachteile nicht aufweisen. Sie sollen also einerseits bei Feuchtigkeitsausschluß eine genügende Lagerstabilität aufweisen, andererseits aber bei der Anwendung unter 30 dem Einfluß der Luftfeuchtigkeit möglichst schnell eine Haut bilden, deren Oberfläche weder klebrig noch blockend ist, und außerdem eine möglichst rasche Aushärtung in die Tiefe hinein gewährleisten.

/3

130062/0136

Die erfindungsgemäße Aufgabe zur Herstellung schnell vernetzender Systeme auf Basis von Isocyanatgruppen enthaltenden Prepolymeren wird nun dadurch gelöst, daß man als Vernetzer wenigstens eine der Verbindungen aus 5 der Gruppe der Imidazoline, Tetrahydropyrimidine, leicht hydrolysierbaren Aminsalze und des Guanidincarbonats verwendet. Zweckmäßig setzt man die Vernetzer in einer solchen Menge ein, daß bezogen auf eine Isocyanatgruppe des Prepolymeren 0,02 bis 5,0 freisetzbare primäre und/oder 10 sekundäre Aminogruppen entfallen. Die Imidazoline beziehungsweise Tetrahydropyrimidine weisen die folgende Struktur I auf.



In dieser Formel bedeutet R_1 entweder Wasserstoff oder 15 ein sich von einer Carbonsäure ableitender Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 40 Kohlenstoffatomen. Da sich die Imidazoline beziehungsweise Tetrahydropyrimidine von 1,2-Diaminen beziehungsweise 1,3-Diaminen durch Umsetzung mit Carbonsäure beziehungsweise deren Estern mit leicht 20 flüchtigen Alkoholen oder Säurechloriden ableiten lassen, liegt im Rest R_1 eine weite Variationsmöglichkeit vor. Bei der Verwendung von Monocarbonsäuren kann der Rest R_1 somit aus Ameisensäure, Essigsäure oder aber jeder anderen beliebigen Monocarbonsäure mit bis zu etwa 25 28 Kohlenstoffatomen stammen (Montansäuren). Werden Di-carbonsäuren als Ausgangsmaterial eingesetzt, ist der restliche Teil des Moleküls zweimal vorhanden. Das bedeutet, der Imidazolinring beziehungsweise Tetrahydropyrimidinring ist zweimal im Molekül des Vernetzers 30 vorhanden.

Patentanmeldung D 6126

✓

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente

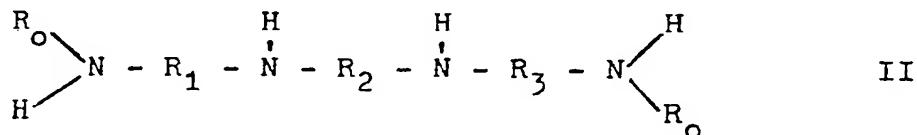
Geeignete Dicarbonsäuren beziehungsweise deren Derivate sind beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, dimere Fettsäure oder auch Hexahydrophthalsäure oder Terephthalsäure.

- 5 In der Formel kann R_2 und R_3 Wasserstoff oder einen Alkylrest von 1 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeuten. Dieser Rest kann 4- bis 6mal maximal vorhanden sein. R_2 kann geradkettig und verzweigt sein und auch zu einem gegebenenfalls mit Seitenketten substituierten Ring mit 5
10 oder 6 Kohlenstoffatomen verbunden sein. Außerdem ist es möglich, daß der Rest R_2 mit einem weiteren Imidazolin- beziehungsweise Tetrahydropyrimidin-Ring verbunden ist. In diesem Fall kann die Bindung nur durch einen Rest R_2 erfolgen, der zwischen 2 und 18 Kohlenstoffatome hat.
15 Es ist natürlich auch denkbar, daß man Verbindungen einsetzt, bei denen zwei Reste R_2 zusammen mit dem hier eingezeichneten Imidazolin-Ring oder Tetrahydropyrimidin-Ring über einen Fünfer- oder Sechser-Ring einen weiteren Ring bildet.
- 20 Geeignete Vernetzer sind demnach neben dem Imidazolin beziehungsweise Tetrahydropyrimidin selbst das 2-Methylimidazolin, 2-Isopropylimidazolin, 2-Pentylimidazolin, 2-Dodecylimidazolin sowie das 4,5-Dimethylimidazolin und das 2,4,5-Trimethylimidazolin und weiter 2-Butyl-
25 tetrahydropyrimidin, 4,6-Dimethyl-tetrahydropyrimidin und andere mehr. Ihre Struktur kann leicht festgelegt werden, wenn man die Ringbildungs-Reaktion unter Variation mit den erwähnten Carbonsäuren und bekannten Aminen vornimmt.

/5

130062/0136

Erfindungsgemäß verwendet werden weiterhin leicht hydrolysierbare Aminosalze, die sich insbesondere ableiten von Alkyldiaminen. Sie entsprechen der Formel II



- 5 In diesem Fall bedeuten R_o , R_1 , R_2 und R_3 einen Alkylrest von 2 bis 6 Kohlenstoffatomen (R_o ist entweder H oder Methyl oder Ethyl). Für den Fall, daß R_2 und R_3 nicht vorhanden sind, entfällt dieser Teil des Moleküls, und es liegt ein aliphatisches Diamin vor mit primären 10 Stickstoffatomen.

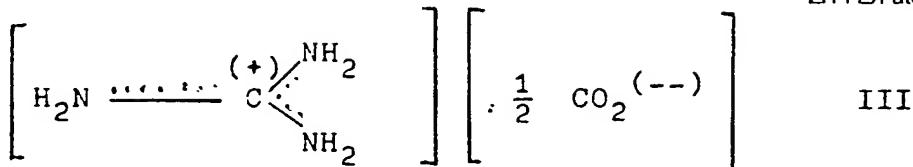
- Typische Verbindungen, die sich als Vernetzer für die erfundungsgemäße Verwendung eignen, sind Salze des 1,2-Ethylendiamins, des 1,3-Propylendiamins, des 1,4-Butylendiamins oder des Diethylentriamins oder 15 Triethylentetraamins sowie des Tripolylytentetraamins. Diese Amine mit wenigstens 2 endständigen primären oder niederalkylsubstituierten sekundären Aminogruppen sind der Salzbildung unterzogen worden. Geeignete Salze bilden sich von relativ schwachen organischen 20 Säuren, wie etwa der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure oder der Adipinsäure, der Sebacinsäure sowie der Myristinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Benzoesäure, i-Phthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure.

- Aus der Gruppe der Vernetzer, die gemeinsam oder allein 25 eingesetzt werden können, ist schließlich noch das Guanidincarbonat zu erwähnen. Dieser Verbindung, die mit den vorgehenden gewisse strukturelle Ähnlichkeiten hat, schreibt man folgende Formel III zu.

Patentanmeldung D 6126

6

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente



Guanidincarbonat ist eine handelsübliche Substanz und kann ohne weitere Reinigung direkt als Katalysator verwendet werden.

- 5 Die geeigneten Prepolymeren können sich von den verschiedensten niedermolekularen Diisocyanaten ableiten, die eine Gesamtzahl von etwa 6 bis 40 Kohlenstoffatomen haben. Geeignet sind beispielsweise Hexan-1,6-diisocyanat, Decan-1,10-diisocyanat, Cyclohexandiisocyanat,

10 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan, 1,4-Phenylendiisocyanat, die isomeren Toluylendiisocyanate, Naphthylen-1,5-diisocyanat, ferner Diisocyanate, welche sich aus dimerisierten Fettsäuren herstellen lassen, weiterhin Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Diphenylmethan-3,3'-dimethoxy-4,4'-diisocyanat.

15 Weiterhin sind geeignete Isocyanate, welche sich durch Cyclisierung von aliphatischen Isocyanaten bilden lassen oder die Additionsprodukte von Diisocyanaten wie Toluylendiisocyanat an mehrwertige Alkohole, wie etwa Trimethylolpropan. Die Isocyanate werden dann, wie aus der Polyurethanchemie bekannt, mit den üblichen H-Donatoren,

20 wie zum Beispiel OH- oder NH- oder SH-terminierten Polyester, Polyethern oder Polybutadienen umgesetzt.

Die reaktionsfähigen OH-Gruppen aufweisenden Oligoester oder Polyester sollen im wesentlichen linear sein und ein Molekulargewicht von etwa 200 bis 10 000 aufweisen. Die Herstellung derartiger Ester erfolgt in bekannter Weise, wobei aliphatische und aromatische Dicarbonsäuren, zum Beispiel Adipinsäure, Glutarsäure, Trimethyladipinsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Naphthalindicarbonsäure und Cyclohexandicarbonsäure mit Glykolen verestert

130062/0136

werden. Die Glykole sollen etwa 2 bis 8 Kohlenstoffatome aufweisen. Außerdem können neben Glykolen auch andere mehrfunktionelle Alkohole zur Vernetzung eingesetzt werden, wie auch die Verwendung untergeordneter Mengen an mehrfunktionellen Carbonsäuren prinzipiell möglich ist. Geeignete Alkohole sind das Ethylenglykol, insbesondere Diethylenglykol, Propylenglykol, Butylen-glykol sowie Dimethylpropandiol. In untergeordneter Menge können mitverwendet werden Trimethylolpropan, Glycerin oder Pentaerythrit. Die alkoholische Komponente kann ebenso wie die Säurefunktion Doppelbindungen enthalten. Demnach können beispielsweise auch das Butindiol-1,4 oder das Hexendiol-1,6 eingesetzt werden.

Wenn bei der Herstellung der Polyester noch hohe Säurezahlen gemessen werden, ist es zweckmäßig diese durch eine Umsetzung mit Alkylenoxiden, beispielsweise vom Typ Ethylenoxid, Propylenoxid oder von Glycidol zu senken.

Bei der Herstellung der als Ausgangsmaterial dienenden Hydroxylverbindungen können auch Polyether verwendet werden, sofern sie hinreichende Mengen an OH-Gruppen aufweisen. Als Polyether sind solche geeignet, die sich durch Ringöffnungspolymerisation aus Epoxiden mit 2 bis 8, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bilden. Es ist hier also möglich beispielsweise von Ethylenoxid, Propylenoxid oder auch von Tetrahydrofuran auszugehen.

Beim Einsatz der erfindungsgemäß verwendbaren Vernetzer zur Herstellung von feuchtigkeitshärtenden Lösungsmittelfreiem Dichtungskitt und Klebemassen sollte die Zugabe der üblichen Hilfs- und Zusatzmittel vorgenommen werden. Es handelt sich hier um Weichmacher auf Basis von Phosphorsäure oder Phthalsäureestern wie Triphenylphosphat

oder Dioctylphosphorsäureester. Pigmente wie Titandioxid, Ruß oder Füllstoffe wie Kreide und Schwerspat sollten in der Regel eingesetzt werden.

Auch Verlaufsmittel wie niedermolekulare Alkohole,
5 Silikonverbindungen, Fettalkohole und dergleichen mehr können den Systemen zugefügt werden. Ebenso kann es zweckmäßig sein, noch Stabilisatoren zuzusetzen.
Bei diesem Anwendungszweck verwendet man keine Lösungsmittel.

10 Soll jedoch die Anwendung der erfindungsgemäßen Vernetzer für Klebezwecke oder Überzugsmittel erfolgen, so kann außer den genannten Hilfsstoffen noch gegen Isocyanat inertes Lösungsmittel mitverwendet werden. Es handelt sich hier um Chlorkohlenwasserstoffe, Ester wie Ethylacetat, Butylacetat, Ketone wie Aceton oder Methylethylketon, Kohlenwasserstoffe oder auch um Reaktivverdünner, wie beispielsweise verkappte Alkohole. Derartige Verbindungen sind in der Polyurethanchemie allgemein bekannt und üblich. Bei der Verwendung von lösungsmittelhaltigen
15 Systemen als Klebstoff lässt man meist das Lösungsmittel vor dem Zusammenfügen der zu verklebenden Teile verdampfen. Kaschiert beziehungsweise verklebt werden so Folien aus Kunststoffen wie Polyethylen, Polypropylen, Polyterephthalat oder auch Metallen wie Aluminiumfolie, Kupferfolie oder auch Zellglas oder Papier. Nach dem Zusammenfügen der Folien gegebenenfalls unter Druck kann es zweckmäßig sein, die Vernetzung durch Erwärmen auf Temperaturen zwischen 30 und 80° C zu beschleunigen.

Herstellung des Prepolymeren

1 419 g Polyoxypropylenglycol mit dem Molekulargewicht 2 000, 7,3 g Trimethylolpropan und 376 g Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat wurden in einem vorher unter Vakuum ausgeheizten und mit trockenem Stickstoff gespülten Dreihalskolben gegeben und 5 Stunden bei 80° C gerührt. Das fertige Prepolymere hatte bei 22° C eine Viskosität von circa 50 000 mPa s (Brookfield, Spindel 7) und enthielt 3,2 % Isocyanat.

10 Beispiele

In jeweils 100 g des wie vorstehend beschriebenen hergestellten Prepolymeren wurden die unten aufgeführten Vernetzer eingerührt, gegebenenfalls unter leichter Erwärmung, bis sie gelöst waren.

15	A	3,2	g	2-Pentylimidazolin
	B	4,6	g	Guanidincarbonat
	C	0,8	g	Ethylendiammoniumascorbat und
		0,22	g	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
	D	0,36	g	Ethylendiammoniumcitrat und
20		0,22	g	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
	E	8,0	g	Ethylendiammoniumascorbat
	F	3,6	g	Ethylendiammoniumcitrat
	G	0,22	g	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin

In der nachfolgenden Tabelle ist in Abhängigkeit von der laufenden Nummer des Beispiels angegeben die Zeit bis zur Bildung einer nicht klebrigen Haut, die Durchhärtungsgeschwindigkeit bei Lagerung bei Raumtemperatur an der Luft sowie die Lagerstabilität im verschlossenen Gefäß.

	Beispiel	Hautbildung	Durchhärtung	Lagerstabilität
	Vernetzer	Stunden	mm/Tag	Monate
	Vergl. ohne	8- 20	1,8	>3
	1 A	1,5	2,5	3
5	2 B	5,0	5,0	>3
	3 C	1,5	3,0	>3
	4 D	1,4	3,0	3
	5 E	5,0	3,0	>3
	6 F	5,0	3,0	>3
10	7 G	1,5	3,0	0,7

Vergleichsversuch

Als Beispiel für den Stand der Technik wurde nach der Vorschrift der DE-OS 21 16 882, Beispiel 5, N,N'-Bis[cyclohexen(1)yl]piperazin hergestellt und 4,7 g davon in 100 g des beschriebenen Prepolymeren gelöst. Die Mischung bildete an der Luft nach 5,0 Stunden eine Haut, härtete 2,0 mm/Tag durch und war unter Feuchtigkeitsausschluß 1 Woche lagerstabil.

/11

13006270136